

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-155281

(43)Date of publication of application : 01.12.1981

(51)Int.Cl.

C09K 11/475
// H01J 61/44

(21)Application number : 55-046754

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 11.04.1980

(72)Inventor : TAYA AKIRA
NARITA KAZUO

(54) RED-LUMINESCENT FLUORESCENT SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled fluorescent substance with high brightness and emission efficiency, and little reduction in brightness during baking, which is obtd. by substituting part of boron in trivalent gadolinium borate activated with europium, with Al.

CONSTITUTION: Specified amounts of raw materials such as gadolinium oxide, boron oxide, europium oxide and aluminum oxide are mixed and crushed by means of a ball mill etc., and then calcined in air at about 1,000W4,000°C for 1W5hr. The sintered material obtd. is sieved to obtain the purpose red-luminescent fluorescent substance of the formula (wherein $0.05W \leq x \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.05$). When applied for a fluorescent lamp, the fluorescent substance obtd. shows largely increased brightness and emission efficiency by irradiation of 254nm UV.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent, number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-155281

① Int. Cl.³
C 09 K 11/475
// H 01 J 61/44

識別記号

庁内整理番号
7003-4H
6722-5C

④ 公開 昭和56年(1981)12月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ 赤色発光螢光体

② 特 願 昭55-46754

② 出 願 昭55(1980)4月11日

⑦ 発 明 者 田屋明

川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑦ 発 明 者 成田一夫

川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑦ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑦ 代 理 人 弁理士 津国肇

明 細 書

1. 発明の名称

赤色発光螢光体

2. 特許請求の範囲

次式:



式中、指数 x , y はそれぞれ $0.05 \leq x \leq 0.30$, $0 < y \leq 0.05$ の関係を満たす小数を表わす。

で示される赤色発光螢光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、改良された3価のユーロピウム付活ホウ酸ガドリニウム螢光体に関する。

従来、3価のユーロピウム付活ホウ酸ガドリニウム螢光体 ($\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$; $0.05 \leq x \leq 0.30$) は、紫外線および電子線の照射により赤色発光する螢光体として知られている。

また、上記螢光体にビスマスを追加すると得られた螢光体は輝度が高まり発光効率が向上することが知られている。

しかしながら、このビスマスを添加した螢光体は、該螢光体を用いた螢光ランプの製造時、該螢光体とニトロセルロースおよび酢酸ブチルから成るバインダーとのスラリーを該ランプ内壁に塗布した後に行なうバインダー除去のためのベークン工程において、該螢光体の輝度が大きく低下するので、ビスマス未添加の螢光体を用いた場合との有意差が認められないという欠点があった。

本発明は、輝度および発光効率が大きくかつベークン工程における輝度の低下が小さい改良された3価のユーロピウム付活ホウ酸ガドリニウムの赤色発光螢光体の提供を目的とする。

すなわち、本発明の赤色発光螢光体は、従来知られている3価のユーロピウム付活ホウ酸ガドリニウム ($\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$; $0.05 \leq x \leq 0.30$) のホウ素の一部をアルミニウムで置換することを特徴とし、

次式:



式中、指数 x , y はそれぞれ $0.05 \leq x \leq 0.30$,

$0 < y \leq 0.05$ の関係を満たす指数を表わす。

で示される組成を有する。

ここで、 x は上記螢光体のユーロピウム配合量を表わす指数で $0.05 \leq x \leq 0.30$ の関係を満たすように設定される。指数 x が 0.05 未満の場合には、得られる組成物の螢光発光作用が著しく低下した指数 x が 0.3 を越えても得られる螢光体の発光効率の顕著な向上はみられず、いたずらに高価なユーロピウムを配合するだけであつて経済的に得策とはならない。

さらに指数 y は、上記螢光体に配合されるアルミニウムのモル数を表わし、 $0 < y \leq 0.05$ の関係を満たすように設定される。

本発明の螢光体において、アルミニウムが配合されると得られる螢光体の紫外線および電子線照射における輝度および発光効率が向上する。しかしながら指数 y が 0.05 を越すと逆に輝度の低下を招く。本発明において、指数 y は $0.001 \leq y \leq 0.05$ の関係を満たすように設定されることが

好ましい。

本発明の螢光体は、次のようにして調製される。すなわち、酸化ガドリニウムのようなガドリニウム源、ホウ酸または酸化ホウ素のようなホウ素源、酸化ユーロピウムのようなユーロピウム源および酸化アルミニウムのようなアルミニウム源を所定量混合した後、例えばボールミルでこれらを充分に粉砕・混合する。しかる後に、得られた混合粉末をアルミナ製または石英製のつぼに収容し、大気中において $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 5$ 時間焼成する。得られた焼成体を冷却、水洗、伊過、乾燥、篩別して粉末の本発明螢光体を得ることができる。

この調製過程において、発光効率の高い螢光体を得るためには、ホウ素の量を化学量論量よりやや過剰に配合することが好ましいとともにその焼成は 1150°C 付近の温度で行なうことが好ましく、必要に応じては数回反復してもよい。

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例

表 1 に示した原料を用い、アルミニウム量の異なつた各種の螢光体を以下のようにして調製した。

表 1

番号	配合原料とその配合量 (モル)			
	酸化ガドリニウム Gd_2O_3	酸化ホウ素 B_2O_3	酸化ユーロピウム Eu_2O_3	γ -アルミナ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
1	0.92	0.99	0.08	0.001
2	"	"	"	0.003
3	"	"	"	0.01
4	"	"	"	0.02
5	"	"	"	0.03
6	"	"	"	0.04
7	"	"	"	0.05
8	"	"	"	0.06
9	"	"	"	0.07
10	"	"	"	0

これらの原料混合物をメノー製ボールミルで 2 時間粉砕・混合した。ついで篩別して $100 \mu\text{m}$ 以下の粉末混合物を石英製のつぼに収容し、大気中、 1150°C で 3 時間焼成した。得られた焼成体を冷却後、水洗した。伊過し乾燥した後、篩別し、粉末の各種螢光体試料を得た。

これら各種試料の結晶型を X 線回折法で調べたところ、ASTM カード番号 13-483 に示されている GdBO_3 の結晶型と同一であつた。

これらの各種試料について、相対輝度、を測定し、その結果を配合した酸化アルミニウムのモル数 (指数 y) と対応させて第 1 図に示した。

上記の各測定項目の仕様は以下のとおりであつた。

相対輝度：試料番号 1 ~ 9 の各種試料に 254 nm の紫外線を照射し、この時の各試料の輝度と酸化アルミニウムを配合しない試料 (試料番号 10, 指数 y が 0) の同波長紫外線照射時における輝度を 100 とした場合の相対値で、これは輝度および発光効率の大小を示す。

また、第2図には、本発明の蛍光体に254 nm紫外線を照射した時の発光スペクトルを示した。

第1図、第2図の結果から明らかなように、本発明の蛍光体は従来の3価のユーロピウム付活ホウ酸ガドリニウム蛍光体と比較して、254 nm紫外線照射時の輝度および発光効率が高い赤色発光蛍光体であることが判明した。

4. 図面の簡単な説明

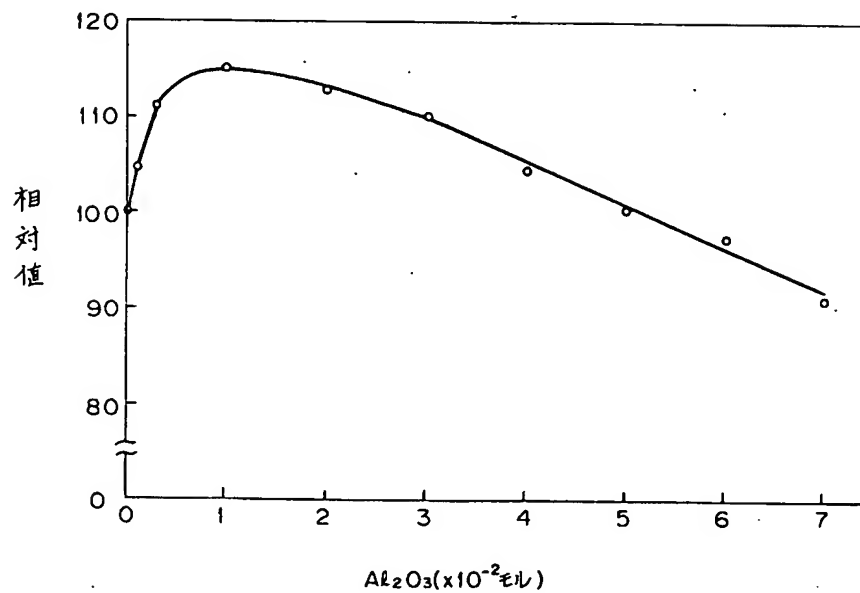
第1図は、本発明蛍光体の相対輝度を示し、配合する酸化アルミニウムのモル数(指数 y)との関係曲線、第2図は本発明蛍光体の254 nm紫外線照射時における発光スペクトル図である。

特許出願人 東京芝浦電気株式会社

代理人弁理士 津 国 彌

同上 岩見谷 周 志

第1図



第 2 図

